

Transannulare Wechselwirkung bei [m. n]Phanen, 28¹⁾

Modelle für Excimere und Exciplexe: Absorptions- und Emissionsspektren von [2.2]Phanen des Fluorens und 9-Fluorenon

Dieter Schweitzer^a und Matthias W. Haenel^{*,b}

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung^a,

Abteilung Molekulare Physik,

Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg, und

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 27. Dezember 1983

Die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von *anti*- und *syn*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1** und **2**) sowie ihre durch ODMR-Messungen bestimmten Nullfeldaufspaltungsparameter $|D|$ des angeregten Triplettzustandes werden im Hinblick auf die Elektronenwechselwirkung und deren Orientierungsabhängigkeit diskutiert. Die entsprechenden [2.2]Phane **3**, **5** und **6**, die 9-Fluorenon-Einheiten enthalten, zeigen wie 9-Fluorenon keine Emission aus dem angeregten Triplettzustand. Von beiden *syn-anti*-Isomerenpaaren **2/1** und **6/5** zeigen jeweils die *syn*-Isomeren **2** und **6** mit „ekliptischer“ Anordnung der Fluoren-Kohlenstoffatome die stärkere Elektronenwechselwirkung.

Transannular Interaction in [m. n]Phanes, 28¹⁾

Models for Excimers and Exciplexes:

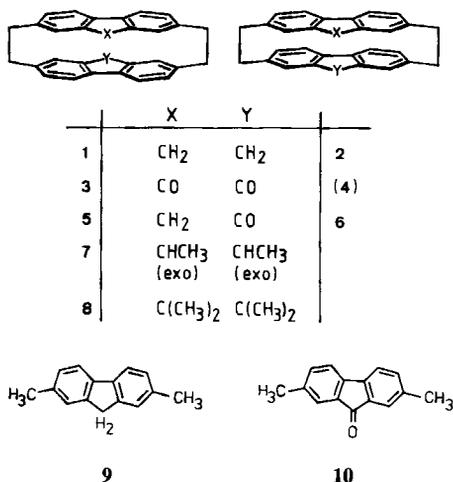
Absorption and Emission Spectra of [2.2]Phanes of Fluorene and 9-Fluorenone

The absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra of *anti*- and *syn*-[2.2](2,7)fluorenophanes (**1** and **2**) as well as their zero field splitting parameters $|D|$ of the excited triplet state determined by ODMR measurements are discussed with regard to the electronic interactions in dependence of the mutual orientation of the fluorene units. As 9-fluorenone, the corresponding [2.2]phanes **3**, **5**, and **6** which contain 9-fluorenone units do not show emission from the excited triplet state. From the two pairs of *syn-anti*-isomers **2/1** and **6/5** the *syn*-isomers **2** and **6** having "eclipsed" fluorene carbon atoms show the stronger electronic interactions.

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ wurden die Synthesen der [2.2]Phane **1–3** und **5–8** beschrieben, in denen Fluoren und 9-Fluorenon-Einheiten mit zwei an den 2,7-Kohlenstoffatomen angebrachten Ethano-Brücken sandwich-artig übereinander fixiert sind. Diese Anordnung der Brücken an möglichst weit voneinander entfernten Aromaten-Kohlenstoffatomen bezweckt, daß die Abweichung von der Planarität der Aromaten-Einheiten – hervorgerufen von der beträchtlichen Ringspannung der [2.2]Phane – sich auf die größte Anzahl von Bindungen verteilt und ihr Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften so klein wie möglich gehalten wird. Der

spektroskopische Vergleich der stereoisomeren *syn/anti*-Verbindungspaare **2/1** und **6/5** – das *syn*-Isomere **4** konnte nicht erhalten werden¹⁾ – ermöglicht in gleicher Weise, wie es schon an anderen struktur- und stereoisomeren Modellverbindungen des [2.2]- und [3.3]Phan-Typs durchgeführt wurde²⁾, die Untersuchung der Frage, wie die elektronische Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen von der gegenseitigen Orientierung der übereinander angeordneten Aromaten beeinflusst wird. Denn während in den *syn*-Verbindungen **2** und **6** die Kohlenstoffatome der beiden Fluoren- bzw. Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheiten mit ihren zueinander orientierten $2p_z$ -Orbitalen sich direkt gegenüber stehen, sind sie in den *anti*-Verbindungen **1**, **3** und **5** aufgrund der mehr „treppenartigen“ Anordnung der Aromaten-Einheiten mehr oder weniger auf Lücke angeordnet, wie die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigte¹⁾. Zugleich aber wird anhand der Struktur von **1** eine Problematik deutlich, die generell derartigen Modellverbindungen für Excimere und Exciplexe anhaftet: Die Verklammerung mit den kurzen Ethano-Brücken und die – wie bei einer Feder gleichmäßige – Verteilung der Spannungsdeformation auf alle in Richtung der Fluoren-Längsachse orientierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen haben zur Folge, daß in **1** die verbrückten Fluoren-2,7-Kohlenstoffatome einen weitaus kleineren (2.79 Å) und die Ebenen der mittleren Fünfringe einen größeren (3.63 Å) Abstand einnehmen als man für Excimere und Exciplexe zwischen Aromaten üblicherweise (3.30 – 3.50 Å³⁾) annimmt. Infolgedessen wird in den Modellverbindungen **1** – **3** und **5** – **8** – denn ähnliche Abstandsverhältnisse sind auch für die *syn*-Isomere zu postulieren⁴⁾ – die elektronische Wechselwirkung in der Hauptsache durch die stärkere Überlappung der Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbitale in der Umgebung der Ethano-Brücken bestimmt⁵⁾.

Gegenstand dieser Mitteilung sind das Absorptions- und Emissionsverhalten der [2.2]Phane **1** – **3**, **5** und **6**, deren Vergleich mit den Monomeren 2,7-Dimethylfluoren (**9**) und 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**10**) den Einfluß und das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung und ihre Orientierungsabhängigkeit erkennen läßt. Die Absorptionsspektren der di- und tetramethylierten *anti*-[2.2](2,7)Fluorenothane **7**¹⁾ und **8**¹⁾ werden bezüglich des Einflusses der zunehmenden Methylsubstitution in der Fluoren-9-Position untersucht.



Absorptionsspektren

Die UV-Spektren in Cyclohexan von 2,7-Dimethylfluoren (**9**) [λ_{\max} (lg ϵ) = 211 (4.62), 222 (sh 4.31), 263 (sh 4.36), 267 (4.42), 278 (4.27), 284 (sh 3.99), 296 (3.86), 302 (3.80), 308 nm (3.96)], *anti*-[2.2](2,7)-Fluorenophan (**1**) [λ_{\max} (lg ϵ) = 207.5 (4.85), 225 (sh 4.46), 257 (sh 4.45), 264 (4.60), 281 (4.24), 294 (sh 4.06), 302 (4.07), 307 (sh 4.03), 314 nm (4.17)] und der *syn*-Verbindung **2** [λ_{\max} (lg ϵ) = 207 (4.76), 222 (sh 4.41), 263 (sh 4.53), 271 (4.64), 293 (4.05), 308 (3.99), 322 (sh 3.53)] sind in Abb.1 abgebildet.

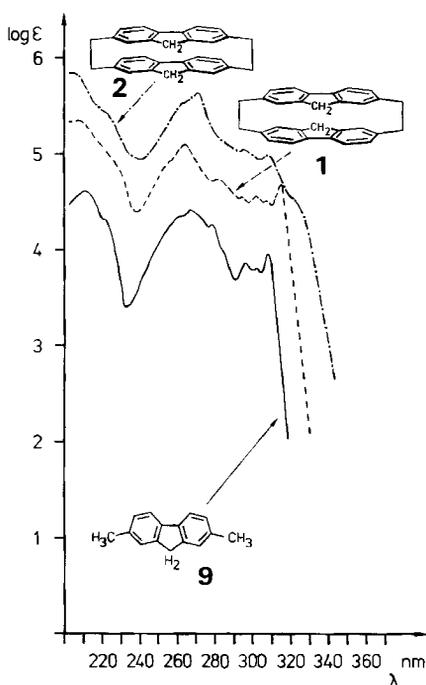


Abb. 1. UV-Absorption in Cyclohexan von 2,7-Dimethylfluoren (**9**) sowie **1** und **2**. Die Spektren von **1** und **2** sind um 0.5 bzw. 1 Ordinaten-Einheit verschoben

Beide [2.2]Phane lassen noch das typische Fluoren-Spektrum mit den drei Bandengruppen (β , p und α nach *Clar*⁶⁾) erkennen⁷⁾. Im Spektrum von **1** (*anti*) erscheinen die β - und p -Bande gegenüber **9** nahezu unverändert, nur die strukturierte α -Bande ist von 296, 302 und 308 nm in **9** um 6 nm nach 302, 307 und 314 nm bathochrom verschoben. Dagegen findet man die p -Bande des *syn*-Isomeren **2** um 4 nm nach 271 nm verschoben, die α -Bande ist bei gleichzeitiger Verwischung der Schwingungsstruktur um etwa 8 nm weiter bathochrom verschoben als die Bande des *anti*-Isomeren. Die UV-Spektren lassen eine Orientierungsabhängigkeit der π -Elektronen-Wechselwirkung mit der stärkeren Wechselwirkung in der spiegelsymmetrischen "sandwich"-Anordnung der Fluoren-Einheiten erkennen.

In Abb. 2 sind die Absorptionsspektren in Dioxan von 2,7-Dimethyl-9-fluorenon [**10**: λ_{\max} (lg ϵ) = 247 (sh 4.46), 254 (4.78), 263 (5.00), 285 (3.53), 296 (3.60), 308 (3.39), 325 (sh 2.50), \approx 405 nm (2.47)], der beiden [2.2](2,7)Fluorenophan-5-one (**5** und **6**) mit je einer Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheit [**5** (*anti*): λ_{\max} (lg ϵ) = 257 (4.74), 292 (sh

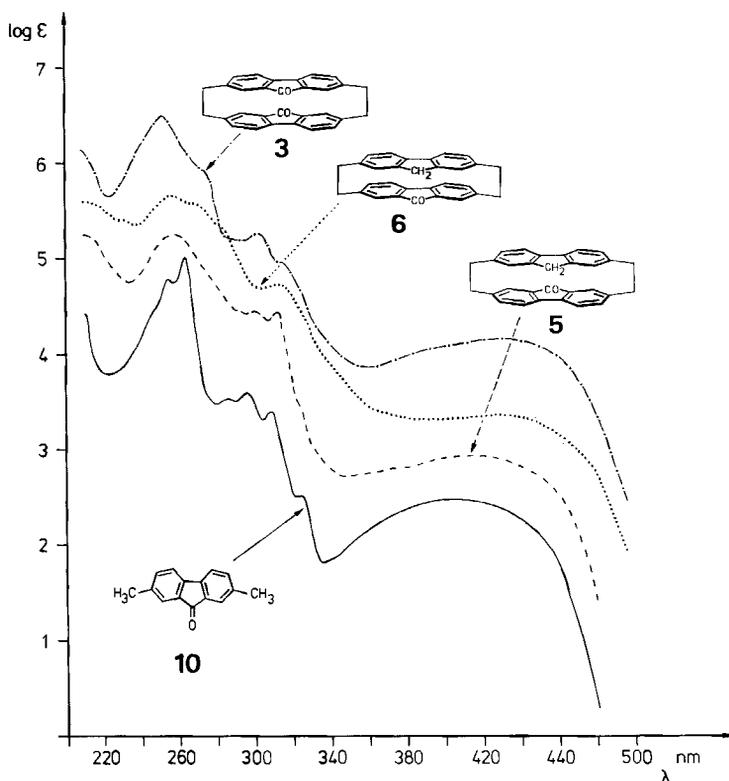


Abb. 2. UV-Absorption in Dioxan von 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (10), 3, 5 und 6. Die Spektren von 3, 5 und 6 sind um 0,5, 1 bzw. 1,5-Ordinaten-Einheit verschoben

3.94), 299 (3.93), 311 (3.93), ≈ 415 nm (2.93); 6 (*syn*): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 (4.40), 255 (4.65), 268 (4.57), 282 (sh 4.33), 312 (3.72), ≈ 425 (2.35)] sowie von *anti*-[2.2](2,7)-Fluorenophan-5,16-dion (3) mit zwei 9-Fluorenon-Einheiten [λ_{\max} (lg ϵ) = 251 (4.99), 270 (sh 4.46), 302 (3.75), 314 (sh 3.45), ≈ 430 nm (2.65)] abgebildet. Die breite, wenig strukturierte Bande um 23000 cm^{-1} (435 nm) des 9-Fluorenonis ist ein $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang mit einer Polarisierung in der Molekül-Längsachse^{8b}), unter dem sich bei etwa 26000 cm^{-1} (385 nm) der $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang verbirgt^{8b,d}). Die in Cyclohexan gemessene Absorption von 10 [λ_{\max} (lg ϵ) = 209 (4.47), 245 (sh 4.46), 252 (4.82), 262 (4.92), 282.5 (3.53), 289 (sh 3.50), 294 (3.64), 299 (3.35), 306 (3.51), 367 (sh 2.31), 383 (sh 2.47), 402 (2.51), 427 nm (sh 4.27)] zeigt in dieser Bande etwas Struktur (367, 383, 402 und 427 nm) mit einem Abstand der Linien von etwa 1200 cm^{-1} , wie er auch in 9-Fluorenon gefunden wird^{8b}). In Cyclohexan zeigt 10 im Bandensystem um 300 nm ($30000 - 39000\text{ cm}^{-1}$) bei 289 und 299 nm zwei Banden, die in Dioxan nicht hervortreten; andererseits ist die in Dioxan bei 325 nm auftretende Schulter nicht vorhanden. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit dieser Bande wurde an 9-Fluorenon genau untersucht und entspricht der Polarisierung des Übergangsmomentes parallel zur kurzen Molekülachse, d. h. in Richtung der Carbonylgruppe^{8b}). Entsprechend der Polarisierung parallel zur langen Mole-

külachse ist der Lösungsmittelleffekt auf die Bande bei 260 nm (39000 cm^{-1}) wesentlich geringer^{8b)}.

Wegen der geringen Löslichkeiten konnten die Absorptionen der [2.2]Phane **3**, **5** und **6** nicht in Cyclohexan gemessen werden. Ein besonders großer Lösungsmiteinfluß auf die 9-Fluorenon-Absorption wurde in Hexafluor-2-propanol beobachtet, das mit 9-Fluorenon starke Wasserstoffbrücken-Assoziate eingeht^{8b)}. Das Gemisch Dioxan/2,2,2-Trifluorethanol (1:1), das neben der Assoziierung mit der Carbonylgruppe auch einen Effekt auf einen möglichen Charge-Transfer-Übergang in **5** und **6** erwarten ließ, führte allerdings zu keinen nennenswerten Veränderungen in den Absorptionen von **10**, **3**, **5** und **6** gegenüber den in reinem Dioxan gemessenen Spektren.

In Dioxan zeigen die drei [2.2]Phane **3**, **5** und **6** gegenüber 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**10**) bathochrome Verschiebungen des strukturlosen Bandensystems um 405 und der Banden um 300 nm unter gleichzeitiger Verwischung ihrer Schwingungsstruktur; dagegen scheinen die Bandengruppen um 260 nm bei den [2.2]Phanen eher hypsochrom verschoben zu werden. Daß gerade Verbindung **3** mit zwei 9-Fluorenon-Einheiten die längstwelligste Absorption aufweist, spricht gegen einen nennenswerten Charge-Transfer zwischen Fluoren (Donor) und 9-Fluorenon (Acceptor). Aufgrund der etwas größeren bathochromen Verschiebungen und der stärkeren Löschung der Schwingungsstruktur der 300-nm-Bandengruppe kann für das *syn*-Isomere **6** die größere transannulare π -Elektronen-Wechselwirkung abgeleitet werden.

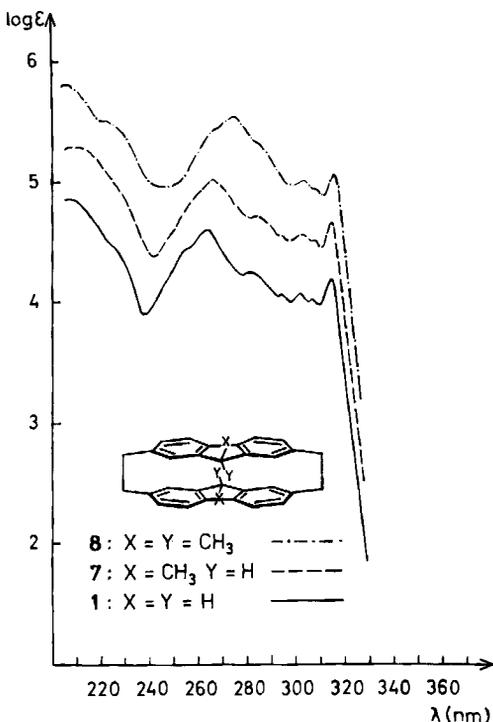


Abb. 3. UV-Absorption in Cyclohexan von **1** im Vergleich zu den methylierten [2.2]Phanen **7** und **8**. Die Spektren von **7** und **8** sind um 0.5 bzw. 1 Ordinaten-Einheit verschoben

Wie beschrieben¹⁾, ergab *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1**) mit überschüssigem Butyllithium die tiefrote Dilithium-Verbindung mit zwei übereinander angeordneten 9-Fluorenyl-Anionen. Ihre Umsetzung mit Methyljodid, das ausschließlich von den Außenseiten angreifen kann, führte zu *exo*-5, *exo*-16-Dimethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenophan (**7**). Erwartungsgemäß haben im Vergleich mit **1** die beiden nach außen gerichteten, an je einer Fluoren-9-Position gebundenen Methylgruppen keinen nennenswerten Einfluß auf das Elektronenabsorptionsspektrum von **7** [in Cyclohexan λ_{\max} (lg ϵ) = 208 (4.78), 267 (4.51), 283 (4.21), 295 (sh 4.02), 302.5 (4.06), 308 (sh 4.01), 315 nm (4.16), Abb. 3]. Dagegen findet man für 5,5,16,16-Tetramethyl-*anti*-[2.2](2,7)fluorenophan (**8**)¹⁾ [in Cyclohexan: λ_{\max} (lg ϵ) = 206 (4.81), 220 (sh 4.51), 267 (sh 4.43), 273 (4.54), 285 (sh 4.31), 303.5 (4.01), 308 (sh 3.94), 316 nm (4.06), Abb. 3] das Maximum der *p*-Bande um 11 nm bathochrom nach 275 verschoben und eine neue Schulter bei 220 nm. Hierfür können sowohl Deformationseffekte dieses "overcrowded" Moleküls durch Herausdrehen der Fluoren-9-Kohlenstoffatome aus der Fünfring-Ebene verantwortlich sein als auch eine stärkere elektronische Wechselwirkung aufgrund der aus dem ¹H-NMR-Spektrum ableitbaren Geometrie-Änderung, die durch eine kleine Verschiebung der Fluoren-Einheiten gegeneinander infolge des sterischen Raumbedarfs der *endo*-Methylgruppen zustandekommt¹⁾.

Emissionsspektren⁹⁾

Besser als die Absorptionsspektren lassen im allgemeinen die Emissionsspektren die elektronische Wechselwirkung zwischen den Aromaten-Einheiten von [2.2]- und [3.3]-Phanen sowie ihre Orientierungsabhängigkeit erkennen²⁾. In Abb. 4 sind Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von *anti*- und *syn*-[2.2](2,7)-Fluorenophan (**1** und **2**) der Emission des Monomeren 2,7-Dimethylfluoren (**9**) gegenübergestellt. Während **9** in einer *n*-Octan-Matrix ($c \approx 10^{-3}$ M, Abb. 4A) bei 1.3 K die normale Monomeren-Fluoreszenz bei 32050 cm^{-1} ¹⁰⁾ und -Phosphoreszenz bei 23100 cm^{-1} ¹⁰⁾ mit scharfer Schwingungsstruktur zeigt, findet man für **1** und **2** in verdünnter 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix ($c \approx 10^{-3}$ M, Abb. 4B, C) eine breite, unstrukturierte und um 2600 ± 300 bzw. $3900 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ langwellig verschobene Excimeren-Fluoreszenz (Tab. 1)¹¹⁾. Wie im Falle *intermolekular* gebildeter Excimerer, deren breite, unstrukturierte und gegenüber der scharf strukturierten molekularen Lumineszenz langwellig verschobene Emission auf Franck-Condon-Übergänge zwischen einem bindenden angeregten Zustand des Dimerenpaares und dem abstoßenden Grundzustand zurückgeführt wird¹²⁾, läßt sich auch das Emissionsverhalten der [2.2]- und [3.3]Phane als Folge ihrer *intramolekularen* Elektronenwechselwirkung interpretieren^{5,9,13)}:

Im elektronischen Grundzustand wird die Geometrie derartiger Modellverbindungen vor allem durch die Verklammerung mit den kurzen Ethano-Brücken bestimmt, welche z. B. in **1** nach der Röntgenstrukturanalyse die Fluoren-Kohlenstoffatome in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft auf einen kürzeren als den van-der-Waals-Abstand zwingen und eine gewisse Deformation und Ringspannung hervorrufen¹⁾. Im ersten angeregten Singulettzustand kommt es zu einer zusätzlichen bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen π -Elektronensystemen, so daß auch in den primär als starr anzusehenden [2.2]Phanen eine geringe Abstandsverringerng vor allem der von den Brücken entfernteren Aromaten-Kohlenstoffatome durchaus plausibel

erscheint⁵⁾. Bei Emission eines Fluoreszenz-Lichtquants wird die Bindung zwischen den π -Elektronensystemen wieder gelöst, ein Franck-Condon-Übergang zum Grundzustand unter Rückkehr zum größeren Gleichgewichtsabstand erklärt zwanglos die Verbreiterung der Fluoreszenz.

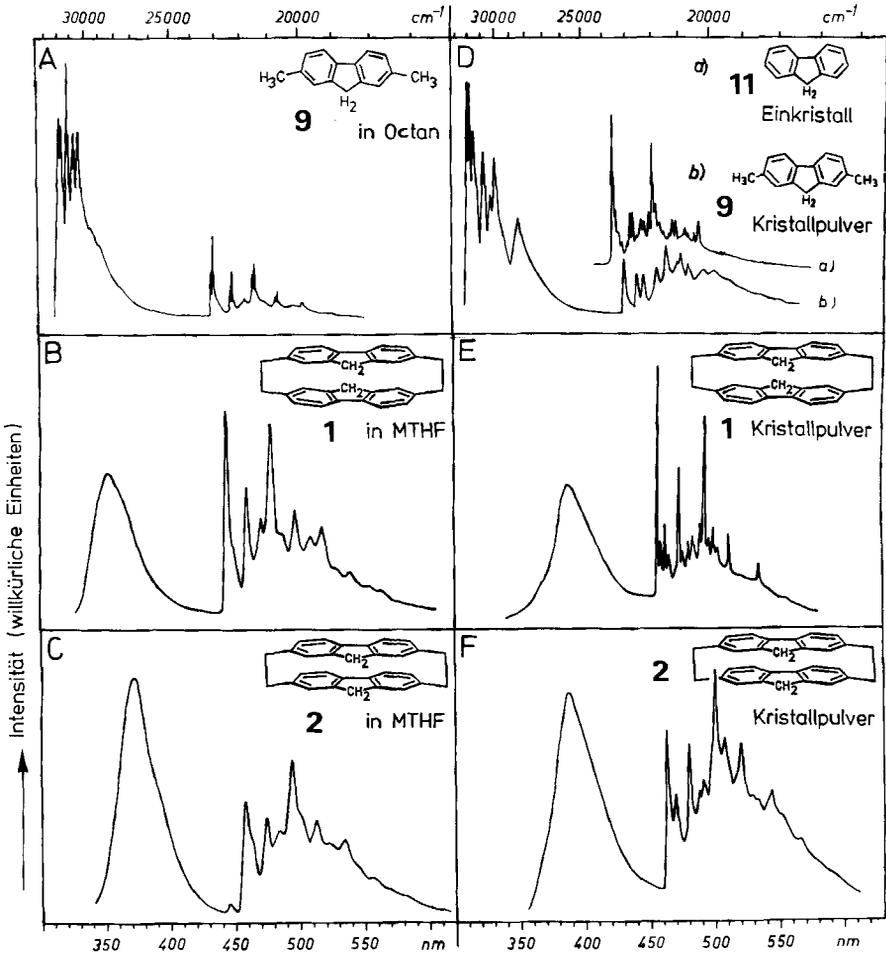


Abb. 4. Fluoreszenz und Phosphoreszenz von 2,7-Dimethylfluoren (9) sowie 1 und 2.

A: 9 in *n*-Octan-Matrix ($c \approx 10^{-3}$ M)

B, C: 1 bzw. 2 in 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix (MTHF, $c \approx 10^{-3}$ M)

D: a) Fluoren-Einkristall (nur Phosphoreszenz); b) Kristallpulver von 9

E, F: Kristallpulver von 1 bzw. 2

Die im elektronisch angeregten Zustand bindende Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen π -Elektronensystemen kann auf σ -artige Bindungen zwischen sich gegenüberliegenden Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbitalen zurückgeführt werden, und infolgedessen wird die Bindungsstärke von der räumlichen Überlappung und der Spindichte

dieser $2p_z$ -Orbitale bestimmt⁵⁾. Während die Kohlenstoffatome der beiden Fluoreneinheiten in **1** nach der Röntgenstrukturanalyse mehr oder weniger auf „Lücke“ angeordnet sind¹⁾, stehen sie sich in der *syn*-Verbindung **2** mit „ekliptischer“ Anordnung direkt paarweise gegenüber. Eine tiefere Potentialmulde im ersten angeregten Singulettzustand infolge der stärkeren Excimerenbindung erklärt zwanglos die größere Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums von **2**.

Im Gegensatz zur Fluoreszenz zeigt die Phosphoreszenz von **1** und **2** in verdünnter Lösungsmittel-Matrix bei 1.3 K noch scharfe, dem Monomerspektrum von **9** ähnliche Schwingungsstruktur und gegenüber **9** wesentlich kleinere Rotverschiebungen (**1**: $700 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$; **2**: $1100 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁴⁾, Tab. 1).

Tab. 1. Nullfeld-Aufspaltungsparameter $|D|$ und $|E|$ der angeregten Triplettzustände von Fluoren (**11**), 2,7-Dimethylfluoren (**9**) sowie von *anti*- und *syn*-[2.2](2,7)Fluorenophan (**1** und **2**); Reduktion des $|D|$ -Parameters und Rotverschiebungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von **1** und **2** gegenüber **9**. PMMA = Polymethylmethacrylat (Plexiglas), MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran

Molekül	Matrix	$ D \text{ cm}^{-1 \text{ a)}$	$ E \text{ cm}^{-1 \text{ a)}$	Lit.	Rotverschiebung		
					Reduktion $\frac{ D_{\text{mon}} - D }{ D_{\text{mon}} }$	Fluoreszenz $\text{cm}^{-1 \text{ b)}$	Phosphoreszenz $\text{cm}^{-1 \text{ c)}$
Fluoren (11)	<i>n</i> -Heptan	0.1094	0.0036	18)			
	Einkristall	0.1061	0.0030	18)			
9	<i>n</i> -Octan	0.1055	0.0050	13)			
	PMMA	0.1046	0.0049	13)			
	Kristallpulver	0.1050	0.0049	13)			
1	MTHF	0.0968	0.0042	9)	7.8	2600 ± 300	700 ± 200
	PMMA	0.0967	0.0041	13)	7.6		
	Kristallpulver	0.0901	0.0037	13)	14.2	5100 ± 300	1200 ± 200
2	MTHF	0.0905	0.0032	9)	13.8	3900 ± 300	1100 ± 200
	Kristallpulver	0.0884	0.0021	13)	15.8	5100 ± 300	1500 ± 200

a) Meßfehler $\pm 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. — b) Vgl. Fußnote¹¹⁾. — c) Vgl. Fußnote¹⁴⁾.

Wie auch bei den anderen [2.2]- und [3.3]Phanen beobachtet wurde²⁾, läßt dies auf eine prinzipiell kleinere elektronische Wechselwirkung im ersten angeregten Triplettzustand als im ersten angeregten Singulettzustand schließen. Als Ursache wurde eine geringere räumliche Ausdehnung von Triplett-Orbitalen im Vergleich zu entsprechenden Singulett-Orbitalen diskutiert⁵⁾. Bei einer kleineren Orbitalausdehnung kommen für die Excimerenbindung im Triplettzustand von **1** und **2** im wesentlichen nur die $2p_z$ -Orbitale der Fluoren-Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft der Brücken in Betracht, deren transannulare Abstände in **1** 279 pm (C-2, 7) und etwa 320 pm (C-1,3,6,8) betragen und in **2** in ähnlicher Größe anzusetzen sind. Alle übrigen C–C-Abstände in **1** und ebenso in **2** betragen mehr als 360 pm¹⁾. Da aber die Spindichte an den Fluoren-1,3,6,8-Kohlenstoffatomen sehr gering ist, können nennenswert zur elektronischen Wechselwirkung im Triplettzustand nur die $2p_z$ -Orbitale der 2,7-Kohlenstoffatome beitragen, die in Fluoren die höchste Spindichte besitzen. Durch die Ethano-Brücken sind aber gerade diese beiden Kohlenstoffatome am stärksten fixiert

und daher am wenigsten an der beschriebenen „Atmungsbewegung“ bei Übergang eines Lichtquants beteiligt, so daß in der Phosphoreszenz von **1** und **2** die Schwingungsstruktur erhalten bleibt und nicht über eine Franck-Condon-Kopplung verwischt wird. Die bessere Überlappung der $2p_z$ -Orbitale in **2**, dessen 2,7-Kohlenstoffatome im Gegensatz zu **1** „ekliptisch“ einander gegenüber angeordnet sind, führt auch für den angeregten Triplettzustand zur größeren Elektronenwechselwirkung in **2** als in **1**.

Als weitere mögliche Ursache für die unterschiedliche π -Elektronenwechselwirkung im angeregten Singulett- und Triplettzustand ist neben einer eventuellen geringeren Ausdehnung der Triplett-Orbitale auch noch ein unterschiedlicher Beitrag der elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung (*Förster-Mechanismus*) zu diskutieren. Denn im Gegensatz zum angeregten Singulettzustand sollte diese Art der Dipol-Dipol-Anregung im Triplettzustand vernachlässigbar klein sein, da sie nur ohne gleichzeitigen Spinflip erfolgt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß nimmt mit der dritten Potenz des mittleren Abstandes der wechselwirkenden Moleküleinheiten ab und mag daher in Verbindung mit dem Spinverbot ein Mechanismus sein, der die großen Unterschiede in der Fluoreszenz und Phosphoreszenz der [2.2]Phane **1** und **2** ebenfalls erklärt. Da diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung nur in solchen [m.n]Phanen zum Tragen kommt, in denen das System fast ausschließlich durch Anregungs-Resonanzterme beschrieben werden kann und symmetrische Charge-Transfer-(CT)-Terme praktisch keine Rolle spielen¹³), ist es verständlich, daß diese Unterschiede in der Emission bei [2.2]Phanen mit einem größeren mittleren Abstand um 3.4 Å zwischen den beiden Untereinheiten wie in **1** und **2** sowie in [2.2]-(2,7)Pyrenophan⁴) besonders ausgeprägt sind^{2,9,13}). Dagegen wird z. B. in [2.2]- und ebenso in [3.3]Paracyclophanen^{13,15,16}), die größere Anteile an symmetrischen CT-Termen in den angeregten Singulett- und Triplettzuständen besitzen, ein einheitliches Verhalten in der Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet, d. h. sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz zeigen excimerartige breite Banden und ihre Rotverschiebungen sind von vergleichbarer Größe. Für [2.2]-Paracyclophan konnte gezeigt werden, daß die Breitbandigkeit der Emission durch die starke Ankoppelung von Dimeren-Schwingungen an die elektronischen Zustände zustandekommt^{13,17}), was auf Grund der kurzen Abstände (3.1 Å und kleiner) zwischen den beiden Benzol-Ringen verständlich ist. In den [2.2]- und [3.3]Naphthalinophanen^{2,13}) werden je nach Anordnung der Methylen-Brücken und der gegenseitigen Orientierung der Naphthalin-Einheiten beide Situationen beobachtet.

Als *Kristallpulver* zeigt 2,7-Dimethylfluoren (**9**) bei 1.3 K scharf strukturierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Monomeren, deren 0,0-Übergänge (Fluoreszenz bei 32050, Phosphoreszenz bei 23050 cm^{-1} nahezu die gleichen Wellenzahlen aufweisen wie bei Emission in verdünnter *n*-Octan-Lösung (Abb. 4D). Wie der Vergleich mit der zusätzlich abgebildeten Phosphoreszenz eines Fluoren-Einkristalls¹⁸) zeigt, lassen die strukturierten Phosphoreszenzspektren von **9**, **1** und **2** noch deutlich die Molekülschwingungen der Fluoren-Einheit erkennen. Im Vergleich zu den verdünnten Lösungen zeigen die Kristallpulver von **1** und **2** stärkere Rotverschiebungen gegenüber dem Monomeren **9** sowohl in der breiten, unstrukturierten Fluoreszenz (**1**: 5100 ± 300 ; **2**: $5100 \pm 300 \text{ cm}^{-1 11)$ als auch in der scharf strukturierten Phosphoreszenz (**1**: 1200 ± 200 ; **2**: $1500 \pm 200 \text{ cm}^{-1 14)$, Abb. 4E, F und Tab. 1). Diese zusätzlichen Rotverschiebungen im kristallinen Zustand, die den Einfluß der in **1** und **2** unterschiedlich orientierten Fluoren-Einheiten in der Fluoreszenz vollständig nivellieren, werden auf *intermolekulare* Wechselwirkungseffekte zurückgeführt¹⁹).

Entgegen früheren Berichten²⁰) besteht die breite Emission von 9-Fluorenon in Lösung und dotierten Kristallen aus reiner Fluoreszenz, denn eine längerlebige Phos-

phoreszenz konnte nicht nachgewiesen werden^{8a-c}). **Zwarich** und **Bree**^{8d}) beobachteten an 9-Fluorenon in Paraffin-Matrizes bei 4.2 K eine schwache, strukturierte molekulare Fluoreszenz²¹) neben einer breiten Fluoreszenz mit drei Banden um 21000, 19200 und 17700 cm^{-1} , die sie aufgrund ihrer Lage und Ähnlichkeit mit der Emission von 9-Fluorenon-Kristallen kleinen Kristalliten oder Klustern zuschrieben.

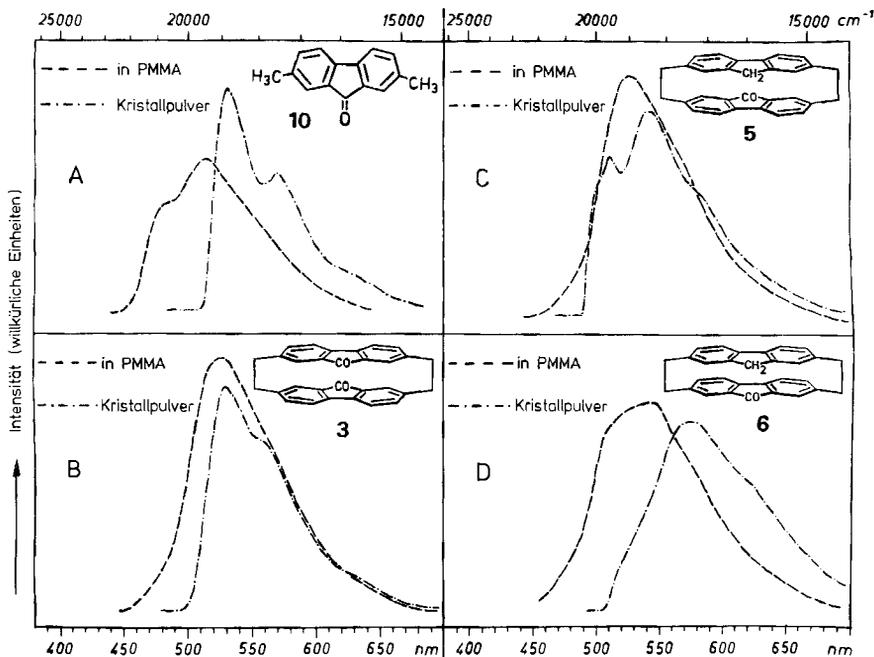


Abb. 5. Fluoreszenz von 2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**10**), **3**, **5** und **6** in Polymethylmethacrylat-Matrix (PMMA), $c \leq 10^{-2} \text{ M}$) und als Kristallpulver

2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**10**) zeigt in einer Polymethylmethacrylat-Matrix (Plexiglas, PMMA, $c \leq 10^{-2} \text{ M}$) bei 1.3 K nur breite, fast strukturlose Fluoreszenz (Schulter 20600, Maximum 19500 cm^{-1} , Abb. 5A), die jedoch kürzerwellig als die Emission des Kristallpulvers (Maxima 18800 und 17500 cm^{-1}) erscheint. Zumindest die erste Schulter bei 20600 cm^{-1} (485 nm) im Matrix-Spektrum, die der breiten Absorptionsbande bei 402 nm entspricht, ließe sich demnach monomerem **10** zuordnen. Demgegenüber emittiert *anti*-[2.2](2,7)Fluorenophan-5,16-dion (**3**) in PMMA mit einer rotverschobenen breiten strukturlosen Fluoreszenzbande, deren Lage bei 18900 cm^{-1} (528 nm) nahezu der Kristallemission von **10** entspricht (Abb. 5B). Der Übergang von der Matrix in den kristallinen Zustand bewirkt bei **3** nur geringfügige Veränderungen der Fluoreszenz (Maximum 18900, Schulter 17900 cm^{-1}). Die beiden isomeren [2.2]Phane **5** und **6** (Abb. 5C, D), die je eine Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheit in unterschiedlicher Anordnung enthalten, zeigen in der verdünnten Matrix (PMMA) eine Orientierungsabhängigkeit der intramolekularen Elektronenwechselwirkung: Entsprechend dem längerwel-

ligen Fluoreszenzmaximum von **6** (18400 cm^{-1}) gegenüber **5** (18900 cm^{-1}) kommt wiederum dem *syn*-Isomeren **6** mit deckungsgleich übereinander angeordneten Fluoren- und 9-Fluorenon-Einheiten die stärkere Wechselwirkung zu. Doch anders als bei **1** und **2**, bei denen die zusätzlichen intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall die Unterschiede der von der Orientierung abhängigen intramolekularen Elektronenwechselwirkung nahezu ausgleichen, wird bei **5** und **6** der intramolekulare Orientierungseffekt durch die intermolekularen Einflüsse im Kristallpulver (**5**: Maxima 19600 und 18500 cm^{-1} ; **6**: Maximum 17400 cm^{-1}) nicht verdeckt. Ohne Kenntnis der Kristallstrukturen sind allerdings diese intermolekularen Effekte nicht näher interpretierbar¹⁹).

ODMR-Messungen

Über ODMR-Messungen ("Optical Detection of Magnetic Resonance") können die Nullfeld-Aufspaltungparameter $|D|$ und $|E|$ des angeregten Triplettzustandes bestimmt werden²²). Der $|D|$ -Wert ist ein Maß für die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den beiden ungepaarten Triplett-Elektronen und infolgedessen umgekehrt proportional zur 3. Potenz des mittleren Abstandes dieser Elektronen. In Tab. 1 sind die Nullfeld-Aufspaltungparameter $|D|$ und $|E|$ von Fluoren (**11**), 2,7-Dimethylfluoren (**9**) und den beiden [2.2]Phanen **1** und **2** zusammengestellt, die in verschiedenen Lösungsmittel-Matrices bzw. im kristallinen Zustand bei 1.3 K bestimmt wurden. Wie aus den in *n*-Heptan bzw. *n*-Octan bestimmten Werten von **11** und **9** hervorgeht, reduziert die zweifache Methylsubstitution an den elektronenreichen Fluoren-2,7-Kohlenstoffatomen den $|D|$ -Parameter um 3.6% . In Polymethylmethacrylat (PMMA) verringert sich der $|D|$ -Wert von **9** um weitere 0.9% infolge einer spezifischen Wechselwirkung mit der Matrix, die etwa doppelt so groß ist wie die intermolekularen Effekte zwischen den 9-Molekülen im Kristallpulver (Tab. 1). Gegenüber dem Monomeren **9** in *n*-Octan sind die bei 1.3 K in verdünnter 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix (MTHF)²³) bestimmten $|D|$ -Parameter von **1** (*anti*) um 7.8% und von **2** (*syn*) um 13.8% reduziert (Tab. 1). Diese relativ kleinen Reduktionen des $|D|$ -Wertes, die in ähnlicher Größenordnung auch bei anderen Excimeren-Modellverbindungen vom [2.2]- und [3.3]Phan-Typ gefunden wurden^{2,13}), bedeuten, daß sich die beiden ungepaarten Elektronen des angeregten Triplettzustandes im zeitlichen Mittel überwiegend in der gleichen Fluoren-Einheit der [2.2]Phane **1** und **2** aufhalten⁹). In Gegensatz hierzu spielen Charge-Transfer-Zustände bei [2.2]Paracyclophanen mit Donorsubstituenten im einen und Acceptorsubstituenten im anderen Benzol-Ring eine stärkere Rolle, so daß die beobachteten starken Reduktionen der $|D|$ -Parameter auf die Hälfte bis ein Viertel der Monomeren-Werte auf eine weitgehende Trennung der Triplett-Elektronen in verschiedene Aromaten-Einheiten hinweisen¹⁹). Die größere Reduktion des $|D|$ -Wertes in **2** wird ebenso wie die größere Rotverschiebung der Phosphoreszenz auf die größere Elektronen-Wechselwirkung infolge der besseren Überlappung zwischen den $2p_z$ -Orbitalen vor allem der Fluoren-2,7-Kohlenstoffatome zurückgeführt. Intermolekulare Wechselwirkungen im kristallinen Zustand führen zu zusätzlichen geringen Reduktionen im $|D|$ -Parameter²⁴), wobei ähnliche relative Abstufungen auftreten wie bei der Rotverschiebung der Phosphoreszenz (Tab. 1). Da 9-Fluorenon selbst sowie die daraus aufgebauten [2.2]Phane **3**, **5** und **6** keine Phosphoreszenz aus dem angeregten Triplettzu-

stand aufweisen, lassen sich ihre Nullfeld-Aufspaltungsparameter nicht mit der ODMR-Methode bestimmen.

Einen sicher nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur elektronischen Wechselwirkung in den hier diskutierten [2.2]Phanen 1–3, 5–8 dürfte die σ – π -Wechselwirkung²⁵⁾ mit den Ethano-Brücken liefern, da die Kohlenstoff-2p_z-Orbitale in der 2,7-Position mit der größten Elektronendichte des Fluorens beteiligt sind⁵⁾. Da hierzu keine Berechnungen durchgeführt wurden, muß ihr Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften offen bleiben.

Herrn Professor Dr. K. H. Hausser, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die großzügige Förderung der Arbeit und zahlreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Varian-Spektrometer Cary 17. – Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 1.3 K sowie Bestimmung der Nullfeld-Aufspaltungsparameter: ODMR-Apparatur¹³⁾ ähnlich der von *Zulich, Schweitzer und Maki*²⁶⁾ beschriebenen.

Cyclohexan und Dioxan wurden in Uvasol-Qualität (Merck) benutzt. 2,2,2-Trifluorethanol (> 99%, EGA) wurde über eine Drehbandkolonne destilliert. *n*-Heptan und *n*-Octan (Fluka, puriss. Bezugssubstanzen für die Gaschromatographie) destillierte man zusätzlich über Lithiumaluminiumhydrid. Zur Entfernung des Stabilisators und von Feuchtigkeit wurde 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF, Fluka) mit Lithiumaluminiumhydrid versetzt und jeweils frisch über eine Drehbandkolonne destilliert.

*Herstellung der Proben in Polymethylmethacrylat (PMMA)*²⁷⁾: In kleinen Glasampullen von 5 mm Durchmesser wurden jeweils etwa 0.02 mmol Substanz in 2 ml zweifach frisch destilliertem Methacrylsäure-methylester gelöst und mit einigen μ g 2,2'-Azoisobutyronitril versetzt. Durch dreimaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren auf Hochvakuum und Wiederauftauen entfernte man Sauerstoffspuren. Nach Abschmelzen im Hochvak. wurden die Ampullen zur Polymerisation durch Bestrahlen mit einer 500-W-Glühlampe 6 h erwärmt. Nach Zerschlagen der Ampullen wurden aus dem Polymerisat zylinderförmige Proben (5 mm Durchmesser, 5 mm Höhe) geschnitten und gedreht, die man anschließend polierte und zur Befestigung im Probenhalter mit einem Gewinde versah.

¹⁾ 27. Mittel.: *M. W. Haenel, H. Irngartinger und C. Krieger*, Chem. Ber. **118**, 144 (1985), voranstehend.

²⁾ Vgl. z. B. *M. W. Haenel und H. A. Staab*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3585; Chem. Ber. **106**, 2203 (1973); *M. W. Haenel*, Chem. Ber. **111**, 1789 (1978); *N. E. Blank und M. W. Haenel*, ebenda **114**, 1520 (1981); **114**, 1531 (1981); **116**, 827 (1983); *M. W. Haenel*, ebenda **115**, 1425 (1982); *D. Schweitzer, J. P. Colpa, J. Behnke, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab*, Chem. Phys. **11**, 373 (1975); *D. Schweitzer, J. P. Colpa, K. H. Hausser, M. W. Haenel und H. A. Staab*, J. Lumin. **12/13**, 363 (1976); *D. Schweitzer, K. H. Hausser, R. G. H. Kirrstetter und H. A. Staab*, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 1189 (1976); und dort zitierte Arbeiten.

³⁾ *J. B. Birks und A. A. Kazzaz*, Proc. Roy. Soc. A **304**, 291 (1968); *A. Warshel und E. Huler*, Chem. Phys. **6**, 463 (1974).

⁴⁾ So variieren auch im strukturell vergleichbaren [2.2](2,7)Pyrenophan die transanularen C–C-Abstände von 2.79 Å zwischen den verbrückten Pyren-2,7-Kohlenstoffatomen bis 3.80 Å zwischen den Pyren-4,5,9,10-Kohlenstoffatomen: *H. Irngartinger, R. G. H. Kirrstetter, C. Krieger, H. Rodewald und H. A. Staab*, Tetrahedron Lett. **1977**, 1425; *H. A. Staab und R. G. H. Kirrstetter*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 886.

⁵⁾ Vgl. hierzu die Diskussion in *J. P. Colpa, K. H. Hausser und D. Schweitzer*, Chem. Phys. **29**, 187 (1978).

- 6) *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 6, Academic Press, London und New York 1964.
- 7) Zur Analyse der Fluoren-Absorption vgl. *A. Bree* und *R. Zwarich*, *J. Chem. Phys.* **51**, 903 (1969); *T. Hoshi*, *H. Inoue*, *J. Shiraishi* und *Y. Tanizaki*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1743 (1971).
- 8) ^{8a)} *K. Yoshihara* und *D. R. Kearns*, *J. Chem. Phys.* **45**, 1991 (1966). – ^{8b)} *W. Liptay*, *H. Weisenberger*, *F. Tiemann*, *W. Eberlein* und *G. Konopka*, *Z. Naturforsch.*, Teil A **23**, 377 (1968). – ^{8c)} *A. P. Marchetti*, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **16**, 127 (1972). – ^{8d)} *R. Zwarich* und *A. Bree*, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 329 (1974).
- 9) Über die Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und die durch ODMR-Messungen bestimmten Nullfeld-Aufspaltungsparameter $|D|$ und $|E|$ der angeregten Triplettzustände von **1** und **2** in verdünnten Lösungen wurde schon berichtet: *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser* und *M. W. Haenel*, *Chem. Phys.* **29**, 181 (1978).
- 10) Wellenzahl des 0,0-Überganges.
- 11) Die Rotverschiebungen wurden zwischen dem Schwerpunkt der 9-Fluoreszenz (30900 cm^{-1}) und den Fluoreszenzmaxima von **1** und **2** bestimmt, da die Excimeren-Fluoreszenz von **1** und **2** keine 0,0-Übergänge erkennen läßt.
- 12) *Th. Förster*, *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **8**, 333 (1969); *B. Stevens*, *Adv. Photochem.* **8**, 161 (1971); *M. Gordon* und *W. R. Ware* (Herausg.), *The Exciplex*, Academic Press, New York-London 1975.
- 13) *D. Schweitzer*, Habilitationsschrift, Univ. Heidelberg 1980.
- 14) Differenz der Wellenzahlen der 0,0-Übergänge zwischen **9** und **1** bzw. **9** und **2**.
- 15) *W. Goldacker*, *K. H. Hausser*, *D. Schweitzer* und *H. A. Staab*, *J. Lumin.* **18/19**, 415 (1979).
- 16) *G. Melzer*, *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *J. P. Colpa* und *M. W. Haenel*, *Chem. Phys.* **39**, 229 (1979).
- 17) *W. Goldacker*, *D. Schweitzer*, *K. P. Dinse* und *K. H. Hausser*, *Chem. Phys.* **48**, 105 (1980).
- 18) *D. Schweitzer* und *H. Zimmermann*, *Z. Naturforsch.*, Teil A **34**, 1185 (1979).
- 19) Vgl. hierzu *D. Schweitzer*, *K. H. Hausser*, *V. Taglieber* und *H. A. Staab*, *Chem. Phys.* **14**, 183 (1976).
- 20) *F. Dörr*, *Z. Elektrochem.* **61**, 950 (1957); *P. Pesteil*, *A. Zmerli* und *M. Barbaron*, *C. R. Acad. Sci.* **239**, 255 (1954); *W. G. Herkstroeter*, *A. A. Lamola* und *G. S. Hammond*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4537 (1964); *A. Heller* und *E. Wassermann*, *J. Chem. Phys.* **42**, 949 (1965); *N. C. Yang*, *Pure Appl. Chem.* **9**, 591 (1964).
- 21) Abhängig von der verwendeten *n*-Paraffin-Matrix ($C_5 - C_6$) wurde der 0,0-Übergang zwischen 23600 und 22700 cm^{-1} gefunden^{8d)}.
- 22) Übersicht: *M. A. El Sayed*, *M.T.P. Int. Rev. Sci. Phys. Chem.* **3**, 119 (1972); *A. L. Kwiram*, ebenda **3**, 271 (1972); *M. A. El Sayed*, *Adv. Photochem.* **9**, 311 (1974); *K. H. Hausser* und *H. C. Wolf*, *Adv. Magn. Reson.* **8**, 85 (1976).
- 23) Wegen der zu geringen Löslichkeit von **1** und **2** in *n*-Paraffinen wurden die bei Abkühlen glasartig erstarrenden 2-Methyltetrahydrofuran-Lösungen (MTHF) gewählt.
- 24) Bezogen auf den im Kristallpulver **9** bestimmten $|D|$ -Parameter.
- 25) *R. Hoffmann*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971); *R. Gleiter*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4453; *Angew. Chem.* **86**, 770 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 696 (1974); *B. Kováč*, *M. Allan* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 430 (1981); und dort zitierte Arbeiten.
- 26) *J. Zulich*, *D. Schweitzer* und *A. H. Maki*, *Photochem. Photobiol.* **18**, 161 (1973).
- 27) Vgl. z.B. *C. Thomson*, *J. Chem. Phys.* **41**, 1 (1964).

[424/83]